

Unser Zeichen: 9742

GERMAN PRIORITY
DOCUMENT

DE 199 05 224 7

Haftvermittler für Siliconmaterialien

1. Gegenstand der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere aus Hydrogensiloxanen und ungesättigten Verbindungen, Adhesivlösungen daraus, ihre Anwendung als Haftvermittler zwischen Siliconunterfütterungsmassen und Prothesen, ihre Anwendung als Haftvermittler für additionsvernetzende Vinylsiliconabformmassen auf Abformlöffeln sowie andere Anwendungen.

Materialien für Zahnprothesen bestehen in der Regel aus Polymethylmethacrylat oder aus Copolymeren verschiedener Methacrylate. Sitzt eine Prothese nicht mehr gut, muß sie erneut hergestellt oder unterfüttert (korrigiert) werden. Diese Unterfütterung kann wiederum mit Prothesenmaterial erfolgen (harte Unterfütterung), es kann aber auch notwendig sein, ein deutlich weiches Material für diese Zwecke auszuwählen (weichbleibende Unterfütterung). Gerade mit dem Ansteigen des durchschnittlichen Lebensalters steigt die Nachfrage nach letztgenannten weichen Materialien stark.

Übliche weiche Unterfütterungsmaterialien bestehen aus mit Weichmacher versetzten Polymethacrylaten oder aus Silicon. Die mit Weichmacher versetzten Polymethacrylate können auf das (Polymethylmethacrylat-) Prothesenmaterial aufpolymerisiert werden, leiden aber im Laufe von wenigen Monaten durch Herauslösen des Weichmachers unter Härterwerden bis hin zur Versprödung.

Unterfütterungen mit Siliconelastomeren zeigen diese Versprödung nicht. Sie sind dauerhaft weich, andererseits stellt ein festes

Verbinden von Silicon mit Polymethacrylaten aber stets ein großes Problem dar. Selbst wenn versucht wird, die Schichten durch Anlösen oder mechanisches Aufrauhen mechanisch zu verbinden, findet nach einigen Wochen oder gar nach einigen Tagen eine Ablösung der Siliconschicht von der Prothese statt.

Es sind einige Wege beschrieben worden, dieses Problem chemisch zu lösen. So werden in der DE 196 35 696 A1 Polymere beschrieben, die reaktive Gruppen enthalten, wie -OH oder -NH, an die unter Wasserstoffabspaltung Hydrogensiliconeinheiten angeknüpft werden. Lösungen eines solchen SiH-Gruppen-haltigen Copolymeren können nach Auftragen auf eine Prothesenoberfläche mit einer darauf applizierten Vinylsiliconschicht reagieren und sich verbinden. Da die Hydrogensiloxaneinheiten über -C-O-Si- bzw. über -C-NH-Si-Bindungen verknüpft sind, sind Klebungen nach dieser Offenlegungsschrift in wässrigem Milieu des Mundes recht hydrolyselabil und eignen sich nur für kurzfristige temporäre Unterfütterungen von wenigen Tagen.

Eine bessere Lösung des Problems ist in der EP 0 632 060 A1 beschrieben. Dort werden Copolymere für diese Zwecke beschrieben, welche durch Copolymerisation von Methyacrylaten mit Vinyl- oder Allylmethacrylaten hergestellt werden, an deren freie Vinyl- oder Allylgruppen anschließend mit Hilfe eines Platinkatalysators Hydrogensilicone ausreichenden SiH-Gehaltes angeknüpft werden.

Lösungen dieser SiH-gruppenhaltigen Copolymeren können ebenfalls nach Auftragen auf eine Prothesenoberfläche mit einer darauf applizierten Vinylsiliconschicht reagieren und sich verbinden. Die Hydrogensiloxaneinheiten sind über Estergruppen -CO-O- an die Polymerkettengerüste geknüpft, besser hydrolysestabil und

wirken daher über eine längere Zeit auch im wässrigen Mundmilieu als Haftvermittler zwischen Prothesenmaterial und aufgebrachtem Silikon. Das Herstellungsverfahren ist aber mehrstufig und damit umständlich und teuer und die hergestellten Polymere weisen trotzdem Säure- und Basen-empfindliche Estergruppen auf.

Aufgabe der Erfindung war es daher, neue hydrolysebeständigere Copolymere zu finden, die insbesondere als Lösung angewandt zu einem dauerstabilen und feuchtigkeitsfesten Haftverhalten zwischen Prothesenmaterial und weichbleibender Siliconunterfütterung bzw. auch gegebenenfalls zwischen Abformlöffelmaterial und Abformsilicon führen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Copolymere, die durch die Copolymerisation von SiH-Gruppen-haltigen Siloxanen mit Vinylgruppen-haltigen Verbindungen erhalten werden können, wobei die Copolymere mindestens zwei SiH-Gruppen enthalten und die SiH-Gruppen-haltigen Siloxane und die Vinylgruppen-haltigen Verbindungen über C-Si-Bindungen miteinander verknüpft sind.

Erfindungsgemäß und unerwartet konnten somit extrem hydrolysebeständige, SiH-reiche Copolymere durch einfache Co-Polymerisation von vorzugsweise keine ungesättigten Gruppen aufweisenden Hydrogensiloxanen (SiH-Gruppen-haltigen Siloxanen) und ungesättigten Verbindungen (insbesondere Vinylgruppen-haltigen Verbindungen) erhalten werden. Daraus bereitete erfindungsgemäße Adhesive weisen insbesondere als Lösungen äußerst gute, dauerhafte und feuchtfeste Hafteigenschaften auf, insbesondere wenn sie als Kleber zwischen anlösbaren Kunststoffen und durch Additionsreaktionen vernetzbaren Siliconmassen verwendet werden.

Die eingesetzten SiH-Gruppen-haltigen Siloxane enthalten vorzugsweise mindestens zwei SiH-Gruppen, vorzugsweise mindestens drei Si-H-Gruppen. Als Vinylgruppen-haltige Verbindungen werden insbesondere Acrylate, Vinylbenzole, Vinylether, Alkyl- oder Allylverbindungen, Vinylsilane oder Derivate oder Mischungen von diesen eingesetzt, wobei Monoacrylate, Monovinylbenzole, Monovinylether, Monoallylverbindungen, Monovinylsilane oder Derivate oder Mischungen von diesen besonders bevorzugt werden. Gemäß einer weiteren Ausführungsform können die Vinylgruppen-haltigen Verbindungen mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten, wobei als weitere funktionelle Gruppen Hydrogensilyl-, Alkoxysilyl-, Epoxy- oder Aziridin-Gruppen bevorzugt werden.

Erfindungsgemäß hergestellte Lösungen der Copolymere eignen sich z. B. hervorragend zum Auftragen auf Prothesen, wobei nach Trocknen ein additionsvernetzbares Vinylsiliconunterfütterungsmaterial appliziert werden kann und Prothesenmaterial und Unterfütterungssilicon dauerhaft (z.B. 1 Jahr lang) und feuchtfest miteinander verbunden (verklebt) werden.

Eine weitere Anwendung dieser Art Siliconadhesive ist, daß sie auch hervorragend zur Haftung von Abformmassen auf Abformlöffeln, z. B. aus Polystyrol oder Polycarbonat, geeignet sind. Bisherige Siliconadhesive (z.B. Lösungen von zähvernetzten Siliconen) für Abformlöffel konnten nie eine solche starke Adhesivität erreichen. Abformlöffel mußten immer zusätzliche mechanische Retentionen aufweisen, um ein Abheben der Abformmasse von seinem Löffel zu verhindern, was immer zu Verfälschungen der Abformdimensionen führte. Erfindungsgemäß hergestellte Lösungen eignen sich also ebenfalls hervorragend zum Auftragen auf anlösbare Kunststoffe, insbesondere Kunststoffabformlöffel, wodurch nach anschließendem Aufbringen von Abformmassen ein irreversibler

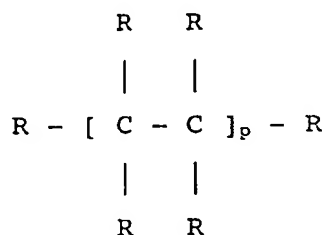
Verbund zwischen Abformlöffel und Abformvinylsilicon gebildet wird.

Darüber hinaus eignen sich erfindungsgemäße Copolymere auch als Vernetzerkomponenten in additionsvernetzenden Siliconformulierungen und als Ausgangssubstanz für Pfropfpolymere.

Erfindungsgemäß werden insbesondere Copolymere offenbart, die insbesondere in der längsten Kette (Grundkette) sich wiederholende Einheiten

a) der Formel

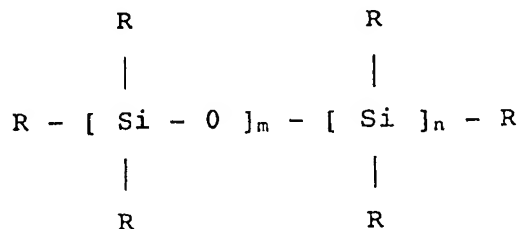
(I)



und

b) der Formel

(II)



enthalten, wobei m und p unabhängig voneinander ganze Zahlen > 0 , sind, n 1 ist, jeder der Reste R unabhängig voneinander ein H-Atom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine Gruppe der Formel $= \text{CR}'_2$, $-\text{CR}'_2-\text{OR}'$, $-\text{OR}'$, $-\text{COOR}'$, $-\text{SiR}'_3$

oder eine gegebenenfalls mit einer oder zwei $-CR' = CR'_2$ -Gruppen substituierte Phenylgruppe oder eine Bindung zur Gruppe I oder II sein kann, wobei jeder der Reste R' unabhängig voneinander ein H-Atom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe sein kann, mit der Maßgabe, daß die Gruppen der Formel II mindestens eine SiH-Gruppe enthalten und daß die Gruppen der Formeln I und II über C-Si-Bindungen miteinander verknüpft sind. Vorzugsweise weisen die Alkylgruppen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, vorzugsweise 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 C-Atome auf, die besonders bevorzugt linear angeordnet sind. Beispiele für die Alkylgruppen sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, n-Pentyl- und n-Hexyl-Gruppen.

Vorzugsweise weist m die Werte 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 auf.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Reste R so definiert, wie sie sich durch Umsetzung der in dieser Anmeldung definierten Si-H-Gruppen-haltigen Siloxane und Vinylgruppen-haltigen Verbindungen ergeben.

Erfindungsgemäß können die Reste R oder R' mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten, wobei als weitere funktionelle Gruppen Hydrogensilyl-, Alkoxysilyl-, Epoxy- oder Aziridin-Gruppen bevorzugt werden.

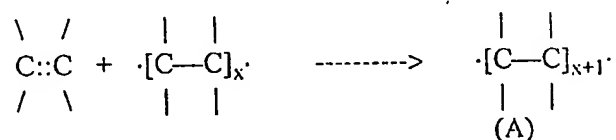
Die Copolymere weisen vorzugsweise ein durchschnittliches Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 5.000 - 1.000.000, besonders bevorzugt von 20.000 - 200.000 auf. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Copolymere die Gruppen (I:II) in einem Verhältnis von mindestens 25:1 oder mindestens 10:1 oder mindestens 5:1 auf. Die Grundketten weisen vorzugsweise mindestens 50 der vorstehenden Gruppen I und/oder II auf.

Erfindungsgemäße Copolymere eignen sich auch als Vernetzerkomponenten in additionsvernetzenden Siliconformulierungen und als Ausgangssubstanz für Propfpolymere.

Die Copolymere der Erfindung können durch einfache Copolymerisation von ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von Hydrogensiloxanen hergestellt werden. Vorzugsweise werden dabei photochemische (photosensitive) oder thermische Radikalbildner als Polymerisationskatalysatoren eingesetzt.

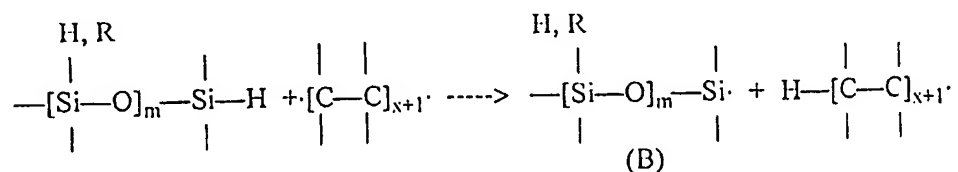
Bei der erfindungsgemäßen Copolymerisation handelt es sich vermutlich um eine Kombination einer Polymerisation mit einer gleichzeitig ablaufenden Hydrosilierung:

Es wird angenommen, daß sich im Falle einer radikalischen Polymerisation einerseits Alkylen-Radikalkettenbruchstücke (A) durch Polymerisation eines Teils der ungesättigten Gruppen bilden,

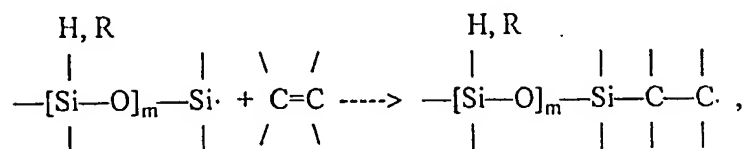


x = beliebig,

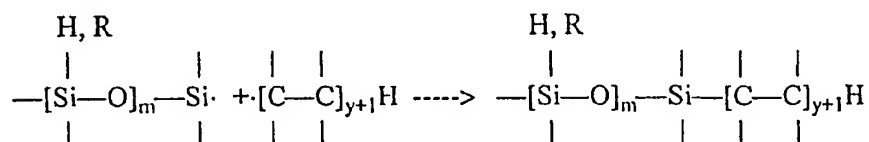
andererseits Hydrogensiloxan-Radikalbruchstücke (B) durch Reaktion mit Polyalkylen-Radikalen,



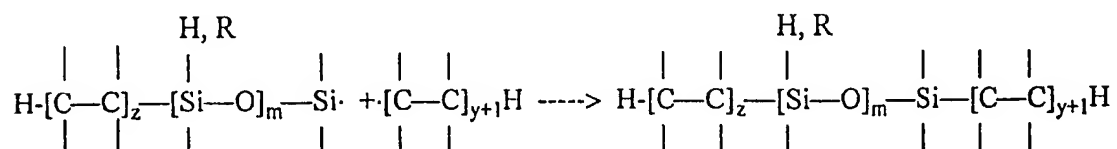
gebildet werden (radikalische Hydrosylierung), die mit weiteren ungesättigten Verbindungen zu längeren Radikalketten regieren



oder mit Polyalkylenradikalen rekombinieren können.



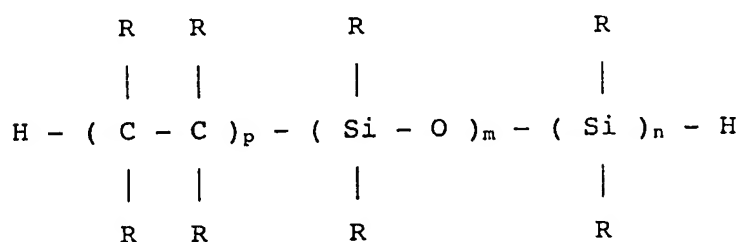
Dabei können auch mehrere SiH-Gruppen eines Hydrogensiloxans in die Polymerketten eingebunden werden:



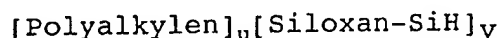
m, y, z = beliebige ganze Zahl, m bevorzugt 1 bis 5,

Weitere Reaktions-/Kombinationsmöglichkeiten sind denkbar und wahrscheinlich.

Vereinfachend kann formuliert werden, daß die bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Copolymere aus Kombinationen von verschiedenen Polyalkylen-Kettenbruchstücken und verschiedenen Hydrogensiloxan-Bruchstücken bestehen können:

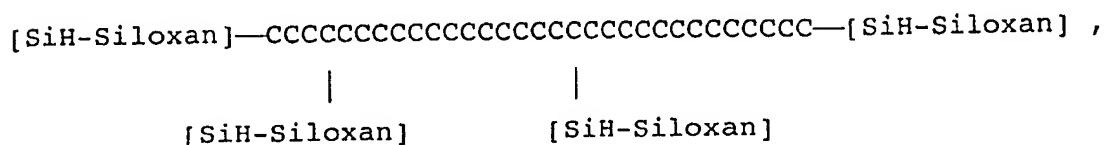


Ein erfindungsgemäßes Polymer kann z.B. die Formel

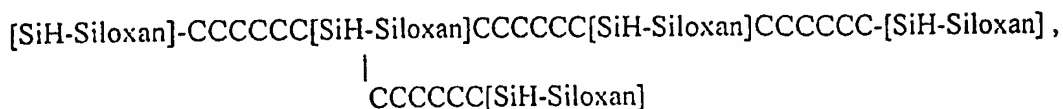


aufweisen, wobei das Verhältnis der Zahl der verknüpften [Polyalkylen]-Bruchstücke und der verknüpften [SiH-Siloxan]-Bruchstücke je nach Ausgangskonzentrationen von Hydrogensiloxanen und ungesättigten Verbindungen gleich, verschieden und beliebig sein kann.

Die [SiH-Siloxan]-Einheiten können entweder seitenständig oder endständig verknüpft an die C-C-Ketten (Polyalkylenteil) gebunden sein.

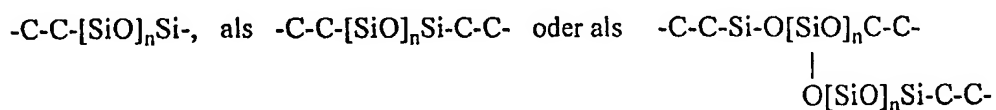


sie können aber auch zwei- oder mehrseitig verknüpft als Siloxan-Einheiten integraler Teil des Kettengerüsts:



sowie Mischungen aller Typen sein.

In allen Fällen sind die Hydrogensiloxankettenteile über hydrolysebeständige Si-C-Bindungen an die Alkylenkettenteile geknüpft und sind z.B. als



integraler Bestandteil der Copolymergerüstkette.

In der Si-C-Verknüpfung liegt offenbar der Grund für die extrem gute und dauerhafte Hydrolysebeständigkeit bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Copolymere in Adhesiv-Formulierungen (Klebstoff-, Haftmittel-Formulierungen) in feuchtem Milieu.

Die eingesetzten Hydrogensiloxane, also Verbindungen, die die

Gruppe H- Si-O- enthalten, sind handelsüblich als Vernetzer für

platinkatalysierte, additionsvernetzende Vinylsilicone zu erhalten. Sie sind in der Regel kurzkettige Polysiloxane mit 2 bis 9 Siliciumwasserstoffgruppen. Für die erfindungsgemäße Verwendung sollte das Hydrogensiloxan mindestens 2 SiH-Gruppen enthalten, vorteilhafter drei, vier oder mehr.

Als ungesättigte Verbindungen eignen sich besonders solche Verbindungen, die sich leicht polymerisieren lassen: α,β -ungesättigte Ester, Anhydride und Amide, aromatische Vinylverbindungen, Vinylether, Vinylsilane und Allylverbindungen. Insbesondere eignen sich monofunktionelle, ungesättigte Verbindungen wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butyl(meth)acrylat, Acrylnitril, Vinylbenzol, Monovinylether und Vinyldiphenylsilan, davon bevorzugt Vinyldiphenylhydrogensilan.

Interessante Copolymere mit zusätzlichen Reaktionsgruppen lassen sich erhalten, wenn die ungesättigte Verbindung noch mindestens eine Reaktionsgruppe enthält, welche nicht an der Polymerisation teilnimmt und somit nach Herstellung des Copolymers in diesem vorhanden ist. So ergibt eine Polymerisation von Hydrogensiloxanen mit Glycidylmethacrylat ein Copolymer, welches neben den SiH-Gruppen noch Epoxygruppen enthält. Eine Polymerisation von Hydrogensiloxanen mit Vinyltriethoxysilan ergibt ein Copolymer, welches neben SiH-Gruppen noch $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ -Gruppen enthält.

Die erfindungsgemäßen Copolymere bzw. deren Lösungen werden als Adhesive zur dauerhaften Verbindung von Zahnprothesen auf Siliconunterfütterungen für Zahnprothesen verwendet, wobei es sich bei den Siliconunterfütterungen insbesondere um weichbleibende Siliconunterfütterungen wie additionsvernetzende Vinylsilicone handelt.

Weiter können die Copolymere bzw. deren Lösungen als Adhesive zur Verbindung von additionsvernetzenden Vinylsiliconabformmassen auf Abformlöffeln verwendet werden.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Copolymere und von deren Lösungen werden in starkem Maße durch die Verhältnisse der verschiedenen sich wiederholenden strukturellen Einheiten des Copolymers bestimmt. Bei den erfindungsgemäßen Verwendungen als Adhesive sind die Polyalkylenteile z.B. wichtig, um sich mit anzulösenden, zu verbindenden Kunststoffen innig in Microbereichen zu vermischen, andererseits begünstigt eine Vielzahl an SiH-Gruppen der Siloxaneinheiten in und an dem Kettengerüst der Copolymere eine gute Einbindung in ein darauf appliziertes Vinylsilicon. Das Verhältnis von SiH-Siloxan- zu Polyalkylenanteilen im Copolymer sollte bei vorteilhaften Ausführungen mindestens bei 1 : 25, bei bevorzugten Ausführungen mindestens bei 1 : 10, bei besonders bevorzugten Ausführungen mindestens bei 1 : 5 liegen.

Geeignete Polymerisationskatalysatoren für die Copolymerisation sind thermische Radikalbildner wie Dibenzoylperoxid, Dibutylperoxid, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Azobisisobutyronitril, Azobismethylpropan, Azobismethoxydimethylvaleronitril sowie gegebenenfalls entsprechende Co-Initiatoren wie Amine oder Sulfin säuresalze.

Geeignete Polymerisationskatalysatoren können auch photochemische (photosensitive) Radikalbildner sein wie Benzophenone, Benzoin, α,β -Diketone sowie geeignete Co-Initiatoren.

Geeignete Katalysatoren können auch nichtradikalische Polymerisationskatalysatoren sein wie Triisobutylaluminium, Lithiumaluminiumtetrahydride oder Titanchloride, aber besonders bevorzugt sind die radikalischen Polymerisationskatalysatoren.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können zur Bildung einer Lösung mit mindestens einem leichtflüchtigem Lösungsmittel versetzt werden.

Als Lösungsmittel erfindungsgemäßer Haftlösungen eignen sich besonders leichtflüchtige, inerte Lösungsmittel wie halogenierte oder nichthalogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Ketone, Ester oder cyclischer Siloxane.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können auch für andere Zwecke als die angeführten zu erfindungsgemäßen Anwendungen kommen wie z.B. als Vernetzerkomponente in additionsvernetzenden Vinylsiliconmischungen oder auch als Ausgangskomponente zur Herstellung von durch Aufpropfung weiter modifizierter Copolymeren, bei denen die SiH-Gruppen oder andere mit einpolymerisierte reaktive Gruppen als Verknüpfungspunkt zum Aufpropfen anderer funktioneller Gruppen dienen kann. Auch diese Verwendungen sind erfindungsgemäß.

Anhand nachstehender beispielhafter Ausführungen soll die Erfindung näher erläutert werden.

Beispiel 1:

Herstellung eines erfindungsgemäßen Copolymers

Zu einer Lösung aus 20g Ethylmethacrylat, 40g multifunktionellem Hydrogensiloxan (Vernetzer 430 der Bayer AG) und 40g Toluol werden 0,3 g Benzoylperoxid hinzugegeben. Die Lösung wird für 2 Stunden auf 90°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Toluol unter vermindertem Druck abgedampft und der verbleibende Rest mit einer Mischung aus Ethanol/Methanol 1:1 vernetzerfrei gewaschen. Es wird ein gelartiges Polymer erhalten.

Beispiel 2:

Adhesivlösung zum Kleben von weichbleibendem Unterfütterungssilicon auf Prothesenmaterial.

Zwecks Herstellung einer erfindungsgemäßen Adhesivlösung werden 10 Teile erhaltenen Polymers in 90 Teilen Aceton gelöst. Die so erhaltene Adhesivlösung wird auf den gesäuberten, angeschliffenen Prothesenkunststoff einer zu unterfütternden Prothese dünn aufgepinselt. Nach Ablüften des Lösungsmittels (ca. 30 sec) wird umgehend semitransparentes additionsvernetzendes Vinylsiliconmaterial einer Shore-A-Härte von ca. 30 in dünner Schicht auf die adhesivbehandelte Fläche gegeben und in den Mund verbracht. Nach Abwarten der Erhärtungszeit des Silicons von 3 Minuten wird die Prothese aus dem Munde genommen. Das Vinylsilicon ist fest mit der Prothese verbunden. Versuche, das Material wieder vom Prothesenkunststoff abzulösen enden mit einem Einreißen des Siliconunterfütterungsmaterial, aber nicht mit einem Abreißen des Silicons von der Prothesenbasis.

Auch bei einer Dauerlagerung der erfindungsgemäß unterfütterten Prothese in Wasser von 40°C über 4 Wochen und sowie bei gleicher Lagerung in täglich gewechselten Prothesenreinigungslösungen (Corega-Tabs) zeigten sich keinerlei Schwächung der festen Verbindung zwischen Unterfütterungssilicon und Prothese.

Beispiel 3:

Adhesivlösung zum Fixieren von Abformvinylsilicon auf Abformlöffeln

Das Adhesivlösung aus Beispiel 1 wird in dünner Schicht auf einen handelsüblichen Kunststoffabformlöffel (Polycarbonat), der

nicht die sonst üblichen mechanischen Retentionen (Löcher, Leisten) enthält, aufgetragen und 1 min trocknen gelassen.

Darauf wird der Löffel mit additionvernetzendem Abformsilicon beladen und in den Mund verbracht. Nach Ende der Erhärtungszeit wird der Löffel aus dem Mund entnommen. Die Abformmasse ist so fest mit dem Abformlöffel verbunden, daß sie nur unter Zerstörung wieder vom Abformlöffel entfernt werden kann.

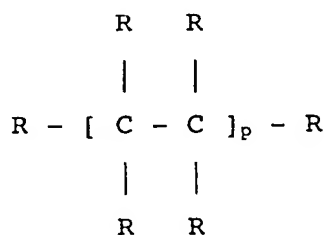
Patentansprüche

1. Copolymere, erhältlich durch die Copolymerisation von SiH-Gruppen-haltigen Siloxanen mit ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere mindestens zwei SiH-Gruppen enthalten und daß die SiH-Gruppen-haltigen Siloxane und die ungesättigten Verbindungen über C-Si-Bindungen miteinander verknüpft sind.

2. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ^{SiH}sich wiederholende strukturelle Einheiten

a) der Formel

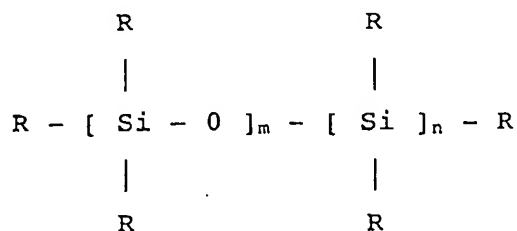
(I)



und

b) der Formel

(II)



enthalten, wobei m und p unabhängig voneinander ganze Zahlen > 0 sind, n 1 ist, jeder der Reste R unabhängig voneinander ein H-Atom, eine Alkylgruppe, eine Gruppe der Formel $= \text{CR}'_2$, $-\text{CR}'_2-\text{OR}'$,

-OR', -COOR', -SiR', oder eine gegebenenfalls mit einer oder zwei -CR' = CR'₂-Gruppen substituierte Phenylgruppe oder eine Bindung ist, wobei jeder der Reste R' unabhängig voneinander ein H-Atom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe sein kann, mit der Maßgabe, daß die Gruppen der Formel II mindestens eine Si-H-Gruppe enthalten und daß die Gruppen der Formeln I und II über C-Si-Bindungen miteinander verknüpft sind.

3. Copolymere nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylgruppen substituierte Alkylgruppen sind.

4. Copolymere nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylgruppen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 C-Atome aufweisen.

5. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylgruppen-haltigen Verbindungen (Formel II) Acrylate, Vinylbenzole, Vinylether, Allylverbindungen, Vinylsilane oder Derivate oder Mischungen von diesen sind.

6. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylgruppen-haltigen Verbindungen Monoacrylate, Monovinylbenzole, Monovinylether, Monoallylverbindungen, Monovinylsilane oder Derivate oder Mischungen von diesen sind.

7. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylgruppen-haltigen Verbindungen mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten.

8. Copolymere nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren funktionellen Gruppen Hydrogensilyl-, Alkoxysilyl-, Epoxy- oder Aziridin-Gruppen sind.

9. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von SiH-Gruppen-haltigen Siloxanen zu Vinylgruppen-haltigen Verbindungen mindestens 1 : 25 beträgt.

10. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von SiH-Gruppen-haltigen Siloxanen zu Vinylgruppen-haltigen Verbindungen mindestens 1 : 10 beträgt.

11. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von SiH-Gruppen-haltigen Siloxanen zu Vinylgruppen-haltigen Verbindungen mindestens 1 : 5 beträgt.

12. Copolymere nach einem der Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung als Polymerisationkatalysatoren thermische Radikalbildner eingesetzt werden.

13. Copolymere nach einem der Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung als Polymerisationskatalysatoren photosensitive Radikalbildner eingesetzt werden.

14. Adhesive, die Copolymere nach einem der Ansprüche 1 - 13 enthalten.

15. Adhesive nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens ein leichtflüchtiges Lösungsmittel enthalten.

16. Verwendung von Adhesiven oder Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur dauerhaften Verbindung von Zahnprothesen und Siliconunterfütterungen für Zahnprothesen.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Siliconunterfütterungen um weichbleibende Siliconunterfütterungen handelt.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Adhesive zur Verbindung von additionsvernetzenden Vinylsiliconen auf Prothesenmaterialien eingesetzt werden.

19. Verwendung von Adhesiven nach einem der Ansprüche 14 oder 15 zur dauerhaften Verbindung von additionsvernetzenden Vinylsiliconabformmassen auf Abformlöffeln.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Copolymere, erhältlich durch die Copolymerisation von SiH-Gruppen-haltigen Siloxanen mit Vinylgruppen-haltigen Verbindungen, wobei die Copolymere mindestens zwei SiH-Gruppen enthalten und die SiH-Gruppen-haltigen Siloxane und die Vinylgruppen-haltigen Verbindungen über C-Si-Bindungen miteinander verknüpft sind.